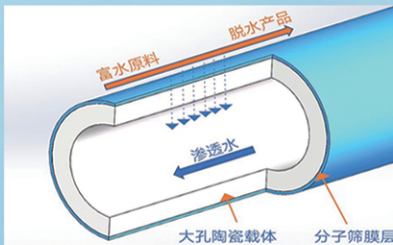
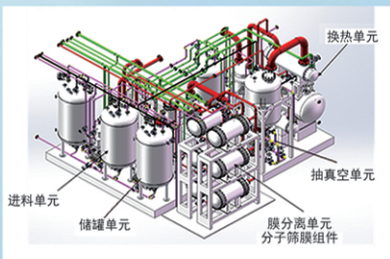




浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收  
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品  
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



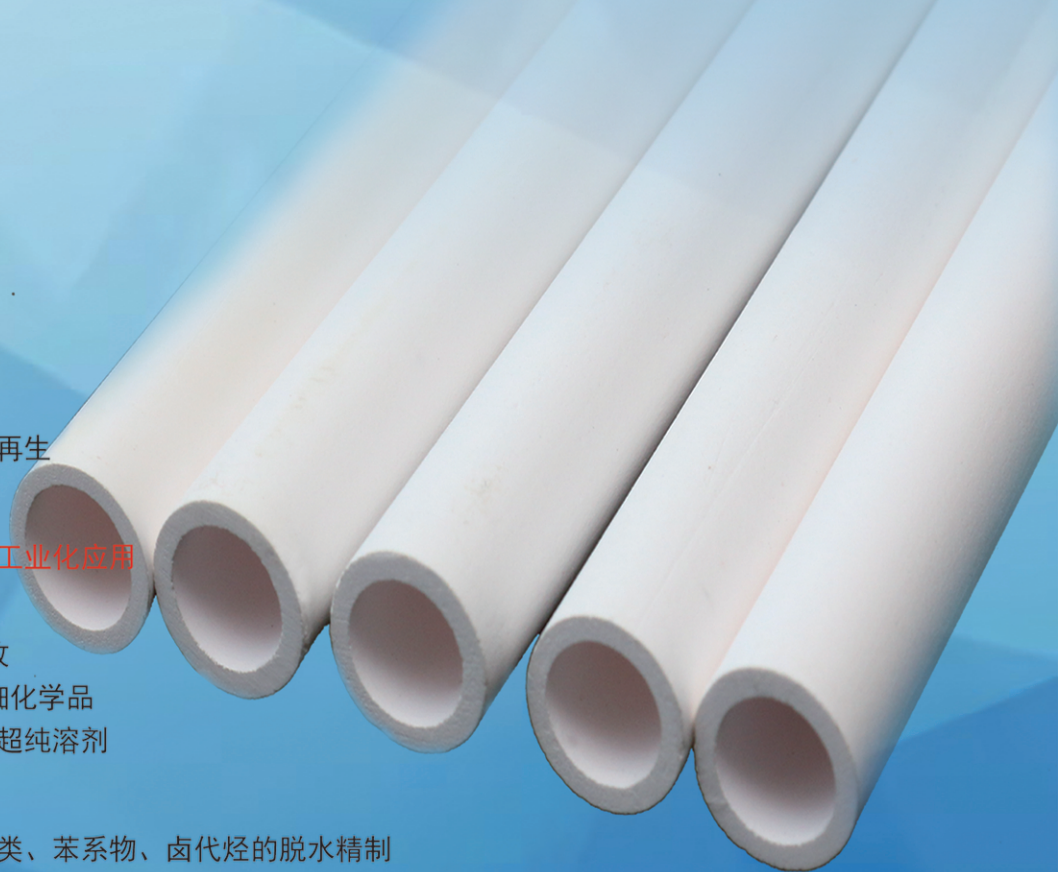
网址: [www.hymater.com](http://www.hymater.com)

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

国家自然科学基金二等奖 成果转化  
IChemE全球 创新产品冠军  
微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先  
共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



# 生物炭负载纳米氯磷灰石复合材料对 U(VI) 的吸附性能及机理

史妮静<sup>1</sup>, 谢水波<sup>1,2\*</sup>, 张澜涛<sup>1</sup>, 姜培烜<sup>1</sup>, 麦颖清<sup>1</sup>, 胡 恋<sup>3</sup>

(1. 南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 污染控制与资源化技术湖南省重点实验室, 湖南 衡阳 421001; 3. 湖南省农林工业勘察设计研究总院, 湖南 长沙 410007)

**摘要:** 将玉米芯负载纳米氯磷灰石 (nCIAP), 后经高温 (500 °C) 限氧制备了复合吸附材料 (BC/nCIAP), 将其用于对水体中 U(VI) 的吸附。采用 XRD、FTIR、XPS 对 BC/nCIAP 进行了表征。在初始铀质量浓度为 5 mg/L 下, 考察了 pH、BC/nCIAP 投加量、吸附时间、腐植酸 (HA) 对 BC/nCIAP 吸附 U(VI) 性能的影响, 探讨了 BC/nCIAP 对 U(VI) 的吸附机理。结果表明, BC/nCIAP 投加量为 0.10 g/L、pH=4.0、吸附时间 120 min 的最佳条件下, BC/nCIAP 对 U(VI) 的去除率高达 99.7%; 质量浓度 >5 mg/L 的 HA 显著影响 BC/nCIAP 对 U(VI) 的吸附效果, 并可将吸附平衡时间从 60 min 缩短至 15 min 以内; 无论 HA 是否存在, BC/nCIAP 对 U(VI) 的吸附过程均符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型, 表明此吸附过程是单分子层化学吸附; BC/nCIAP 对 U(VI) 吸附机理主要包括溶解-沉淀及生物炭表面含氧官能团的络合作用, BC/nCIAP 表面的活性官能团参与了络合反应, 其中磷酸基团起到关键作用; HA 会抢占 BC/nCIAP 上的吸附位点, 并与 U(VI) 形成游离在水中的 U-HA 复合物, 从而改变了 U(VI) 和 BC/nCIAP 表面的相互作用。

**关键词:** U(VI); 生物炭; 氯磷灰石; 生物炭负载纳米氯磷灰石; 腐植酸; 水处理技术

**中图分类号:** X703; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 01-0176-10

## Adsorption properties and mechanism of biochar-supported nano-chloroapatite for U(VI)

SHI Nijing<sup>1</sup>, XIE Shuibol<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Lantao<sup>1</sup>, JIANG Peixuan<sup>1</sup>, MAI Yingqing<sup>1</sup>, HU Lian<sup>3</sup>

(1. School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse Technology, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China; 3. Hunan Agricultural and Forestry Industry Survey, Design and Research Institute, Changsha 410007, Hunan, China)

**Abstract:** Nanochloroapatite (nCIAP) was loaded with corn cob to prepare composite adsorption materials (BC/nCIAP) by high temperature (500 °C) oxygen limiting, and used for aqueous U(VI) removal. BC/nCIAP was characterized by XRD, FTIR and XPS. Under the initial uranium mass concentration of 5 mg/L, the effects of pH, dosage of BC/nCIAP, adsorption time and humic acid (HA) on the U(VI) adsorption performance of BC/nCIAP were analyzed, while the adsorption mechanism was also discussed. The results showed that under the optimal conditions of BC/nCIAP dosage 0.10 g /L, pH=4.0 and adsorption time 120 min, the removal rate of U(VI) by BC/nCIAP was up to 99.7%, and the adsorption capacity was 49.45 mg/g. HA with mass concentration >5 mg/L could shorten the adsorption equilibrium time from 60 min to less than 15 min, exhibiting significant influence on the U(VI) adsorption performance of BC/nCIAP. Regardless of the presence or absence of HA, the adsorption process of U(VI) by BC/nCIAP conformed to the quasi-second-order kinetic equation and the Langmuir isothermal adsorption model,

收稿日期: 2023-12-29; 定用日期: 2024-02-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231129

基金项目: 湖南省自然科学基金项目 (2021JJ30579); 湖南省研究生科研创新项目 (CX20230972)

作者简介: 史妮静 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 359179458@qq.com。联系人: 谢水波 (1964—), 教授, E-mail: xiesbmr@263.net。

indicating that the adsorption process was monomolecular layer chemisorption. The removal mechanism was mainly attributed to dissolution-precipitation and complexation of oxygen-containing functional groups on the surface of biochar, with phosphoric acid group played a key role. HA preempted the adsorption sites on BC/nClAP and formed free-in-water U-HA complex with U(VI), thus changing the surface interaction between U(VI) and BC/nClAP.

**Key words:** U(VI); biochar; chlorapatite; biochar loaded nano chlorapatite; humic acid; water treatment technology

铀矿开采过程中会产生大量低浓度含铀废水, 其中 U(VI) 易迁移, 一旦释放到水体或环境中, 会导致地下水或地表水污染, 甚至污染土壤、植物、生态系统<sup>[1]</sup>。铀对人类和动物均有毒性, 其主要通过化学作用导致肾脏受损<sup>[2]</sup>。腐植酸 (HA) 通常存在于水体中, 也是需要去除的污染物, 是多聚电解质大分子, 且含有不同官能团<sup>[3]</sup>, 其可通过含水层、黏土层迁移<sup>[4]</sup>, 并在此过程中与铀及超铀元素结合, 改变其化学形态、引起迁移沉降、发生氧化还原反应等<sup>[5]</sup>。HA 与 U(VI) 相互作用的基团主要为羟基、羰基、氰基和氨基<sup>[6]</sup>等, YIN 等<sup>[7]</sup>研究表明, HA 会在一定程度上促进或抑制吸附剂去除水中铀的效果。所以, 采用吸附剂处理含铀废水时, 应考虑 HA 的影响。

目前, 处理含铀废水的方法主要有吸附法、蒸发浓缩法、化学沉淀法、溶剂萃取法、生物法、氧化还原法、膜分离法、离子交换法等。其中, 吸附法具有吸附材料来源广泛、成本低廉、选择性高、操作简便, 以及处理速率快、处理量大等优点, 受到了广泛研究和应用<sup>[8]</sup>。生物炭 (BC) 是一种常用的吸附材料, 因其制备简单、吸附性能优良而被广泛应用于重金属污染修复<sup>[9-11]</sup>。但原始 BC 不能满足真实水体中复杂的环境, 需要寻求功能更强的 BC 材料。近年来, 对 BC 进行负载修饰制成复合材料, 以增强其对水体中重金属和其他污染物的吸附能力, 是 BC 改性的一个研究方向<sup>[12]</sup>。FOSTER 等<sup>[13]</sup>研究发现, 磷灰石可用于重金属污染修复, 但在水环境中可能会造成磷污染, 并因其粉状结构极易出现团聚现象, 影响并限制了其实际应用。BC 和磷灰石的结合可利用 BC 的多孔结构分散磷灰石, 避免其出现团聚现象, 而且 BC 可以吸附磷灰石释放到水体中的磷<sup>[14]</sup>。HUANG 等<sup>[15]</sup>研究表明, BC 负载纳米氯磷灰石在重金属废水处理中具有协同作用, 但应用在处理含铀废水中则鲜有报道。

本文拟以玉米芯为生物质负载纳米氯磷灰石来制备复合吸附材料, 用于处理含铀废水, 分散在 BC 孔隙及表面上的纳米氯磷灰石可能会与 BC 产生协同作用, 提升复合吸附材料对铀的吸附能力。探究复合吸附材料吸附去除铀的机制和 HA 对此过程的

影响, 以期 BC 负载纳米氯磷灰石修复重金属污染提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O、八氧化三铀 (U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)、无水乙醇、NaOH、浓盐酸 (质量分数 36%~38%)、丙酮、酚酞、过氧化氢 (质量分数 30%)、HA, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司。

Apereo 2 型场发射扫描电子显微镜 (SEM)、EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS)、Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; X-Max 型 X 射线电子能谱仪 (EDS), 英国牛津公司; SmartLab 9 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; UV-2700 型紫外-可见分光光度计, 日本 Shimadzu 公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 BC 的制备

采用文献<sup>[16]</sup>方法, 在 500 °C 下高温缺氧裂解玉米芯 (购自某农场) 2 h, 按照热解程序完成热解过程后, 冷却后磨细过 80 目筛, 蒸馏水洗去灰分干燥, 得到 BC, 保存备用。

#### 1.2.2 氯磷灰石的制备

分别用 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O 预先配制浓度为 0.268 mol/L CaCl<sub>2</sub> 水溶液和 0.160 mol/L Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液, 备用。向 500 mL 烧杯中先加入 100 mL (0.268 mol/L) CaCl<sub>2</sub> 水溶液, 加入磁力搅拌转子, 持续搅拌分散 12 h 后, 逐滴加入 100 mL (0.16 mol/L) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液, 再持续搅拌 24 h 后得到混合液, 静置待用; 将上述混合液分装进 50 mL 离心管中, 以 4000 r/min 的转速离心 20 min, 离心后弃去上清液, 留下底部固体材料, 将固体材料置于培养皿中分散摊开, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h。将干燥后的固体材料研磨过 80 目筛后, 得到氯磷灰石, 记为 nClAP, 保存备用。

#### 1.2.3 BC 负载 nClAP 的制备

采用文献<sup>[15]</sup>方法并进行稍微改动。向 500 mL

烧杯中先加入 200 mL 蒸馏水, 加入磁力搅拌转子, 然后将 2.5 g 玉米芯加入到烧杯中, 持续搅拌分散; 12 h 后, 逐滴加入 100 mL (0.268 mol/L) CaCl<sub>2</sub> 溶液, 持续搅拌 12 h, 再逐滴加入 100 mL (0.160 mol/L) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 溶液, 持续搅拌 24 h 后得到混合液, 静置待用; 将混合液分装进 50 mL 离心管中, 以 4000 r/min 的转速离心 20 min, 离心后弃去上清液, 留下底部固体材料, 将固体材料置于培养皿中分散摊开, 在 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h。将干燥后到的固体材料研磨过 80 目筛, 准备热解。热解过程与 1.2.1 节相同, 按照热解程序完成热解过程后得到的固体材料即为 BC 负载 nCIAP, 记为 BC/nCIAP。

经过预实验, 在初始 pH=4、投加量为 0.10 g/L、BC/nCIAP 对铀去除效果最佳。所以, 后续实验及表征都依据此条件。

### 1.3 表征方法

SEM 测试: 工作距离 10.1 mm, 电压 20 kV。

EDS 测试: 采集计数 > 200000 CPS, 典型分辨 Mn K<sub>α</sub> 125 eV。XPS 测试: 激发光源 Al K<sub>α</sub>, 测试区域 500 μm, 测试压力 < 1 × 10<sup>-7</sup> Pa。XRD 测试: 电压 40 kV, 电流 40 mA, 测试范围 2θ = 5°~90°, 步距 0.02°, 靶材 Cu 靶。FTIR 测试: 采用 KBr 压片法, 测试范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4 BC/nCIAP 和 BC 除铀能力测试

首先, 以八氧化三铀配制质量浓度为 5 mg/L 50 mL 铀溶液。其配制方法如下: 精确称取 1.1792 g 八氧化三铀于 100 mL 烧杯中, 依次加入 10 mL 浓盐酸、3 mL 过氧化氢 (质量分数 30%)、浓硝酸两滴, 加盖表面皿, 平稳放置同时连续摇动 3 min, 待剧烈反应停止后, 用砂浴加热直至固体完全溶解, 取出冷却后, 移入 1000 mL 容量瓶中, 加超纯水稀释至刻度, 摇匀, 得到质量浓度为 1 g/L 铀标准溶液。稀释标准溶液配制实验所需铀质量浓度。

然后, 采用间歇吸附法考察 BC/nCIAP 和 BC 去除水中铀的效率。将 5 mg 吸附材料与 50 mL 铀溶液混合, 用浓度均为 0.1 mol/L 的盐酸和 NaOH 溶液调节溶液至一定 pH, 30 °C 下恒温振荡一定时间。吸附操作完成后, 取 10 mL 吸附液经 0.45 μm 滤膜进行固液分离后, 用紫外-可见分光光度计检测溶液在 578 nm 处的吸光度。根据测定的铀质量浓度 ( $x$ , mg/L) - 吸光度 ( $y$ ) 标准曲线拟合方程  $y = 0.0228x + 0.0075$ ,  $R^2 = 0.9997$ , 计算测定溶液吸光度对应的铀质量浓度, 根据吸附前后质量浓度变化, 按式 (1) 和 (2) 计算吸附剂对 U(VI) 的吸附容量和去除率:

$$R/\% = (\rho_0 - \rho_e) / \rho_0 \times 100 \quad (1)$$

$$q_e = (\rho_0 - \rho_e) V / m \quad (2)$$

式中:  $R$  为 U(VI) 的去除率, %;  $q_e$  为 U(VI) 吸附容量, mg/g;  $\rho_0$  和  $\rho_e$  分别为 U(VI) 的初始质量浓度和吸附平衡质量浓度, mg/L;  $V$  为 U(VI) 的溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

## 1.5 BC/nCIAP 去除铀性能影响因素的考察

### 1.5.1 溶液 pH 的影响

在初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、吸附材料质量 5 mg、吸附时间 120 min 的条件下, 考察溶液不同 pH (2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、7.0) 对吸附材料吸附 U(VI) 性能的影响。

### 1.5.2 吸附时间的影响

在初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、吸附材料质量 5 mg、溶液 pH=4.0 的条件下, 考察不同吸附时间 (5、10、15、30、60、90、120、150 min) 对吸附材料吸附 U(VI) 性能的影响。

### 1.5.3 BC/nCIAP 投加量的影响

在初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、溶液 pH=4.0、吸附时间 120 min 的条件下, 考察不同 BC/nCIAP 投加量 (0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14 g/L, 即 BC/nCIAP 质量与铀水溶液体积之比, 下同) 对其吸附 U(VI) 性能的影响。

## 1.6 HA 对 BC/nCIAP 去除铀性能影响因素的考察

### 1.6.1 溶液 pH 的影响

在初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、HA 质量浓度为 5 mg/L、BC/nCIAP 投加量为 0.10 g/L、温度为 30 °C、吸附时间 120 min 的条件下, 考察不同 pH (2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0) 对 BC/nCIAP 吸附 U(VI) 性能的影响。

### 1.6.2 HA 质量浓度的影响

在初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、BC/nCIAP 投加量为 0.10 g/L、温度为 30 °C、吸附时间 120 min、pH=2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 的条件下, 考察不同 HA 质量浓度 (1、3、5、10 mg/L) 对 BC/nCIAP 吸附 U(VI) 性能的影响。

### 1.6.3 吸附时间的影响

在初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、HA 质量浓度为 5 mg/L、BC/nCIAP 投加量为 0.10 g/L、溶液 pH=4.0、温度为 30 °C 的条件下, 考察不同吸附时间 (5、10、30、60、90、120、150 min) 对 BC/nCIAP 吸附 U(VI) 性能的影响。

### 1.6.4 BC/nCIAP 投加量的影响

在初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、HA 质量浓度为 5 mg/L、吸附时间 120 min、溶液 pH=4.0、温度为 30 °C 的条件下, 考察不同 BC/nCIAP 投加量 (0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12、0.14 g/L) 对 BC/nCIAP 吸附 U(VI) 性能的影响。

### 1.7 干扰离子对 BC/nClAP 去除铀性能的影响

废水中的污染物通常有多种离子存在, 可能会影响除铀过程。因此, 探究了具有代表性的阳离子 (如  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  和  $Mg^{2+}$ ) 和阴离子 (如  $NO_3^{2-}$ 、 $CO_3^{2-}$  和  $SO_4^{2-}$ ) 对 BC/nClAP 去除 U(VI) 的影响。其中, 初始铀质量浓度为 5 mg/L (50 mL)、吸附时间 120 min、溶液 pH=4.0、温度 30 °C、BC/nClAP 质量为 5 mg, 考察不同质量浓度 (5、10 mg/L) 的离子对 BC/nClAP 吸附 U(VI) 性能的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BC/nClAP 的表征分析

图 1 为 BC、BC/nClAP 和 nClAP 的 SEM 图、XRD 谱图和 EDS 谱图。

从图 1a 可以看出, BC 的横截面呈蜂窝状, 表面光滑; 从图 1b 可以看出, BC/nClAP 表面结构粗糙, 且覆盖大量颗粒, 可能为 nClAP。

从图 1c 可以看出, BC 在  $2\theta=26^\circ$  的特征峰源于碳的非晶态性质<sup>[17]</sup>。nClAP 的晶体结构比较明显, 其中最高峰为  $Ca_5(PO_4)_3Cl$ <sup>[15]</sup>, BC/nClAP 显示出和 nClAP 相似的特征衍射峰。

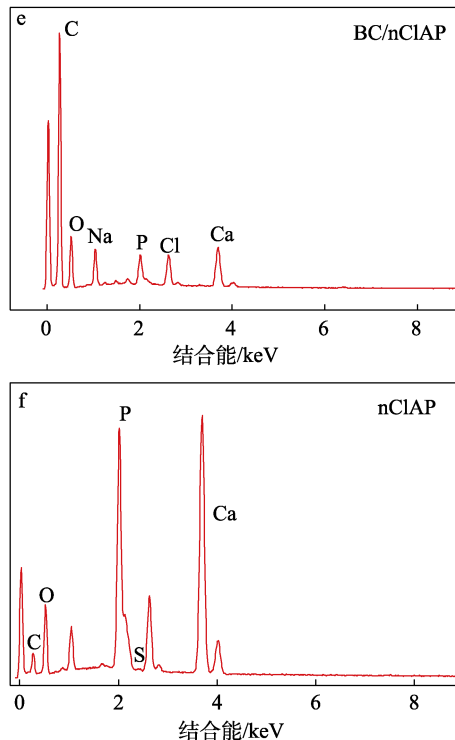
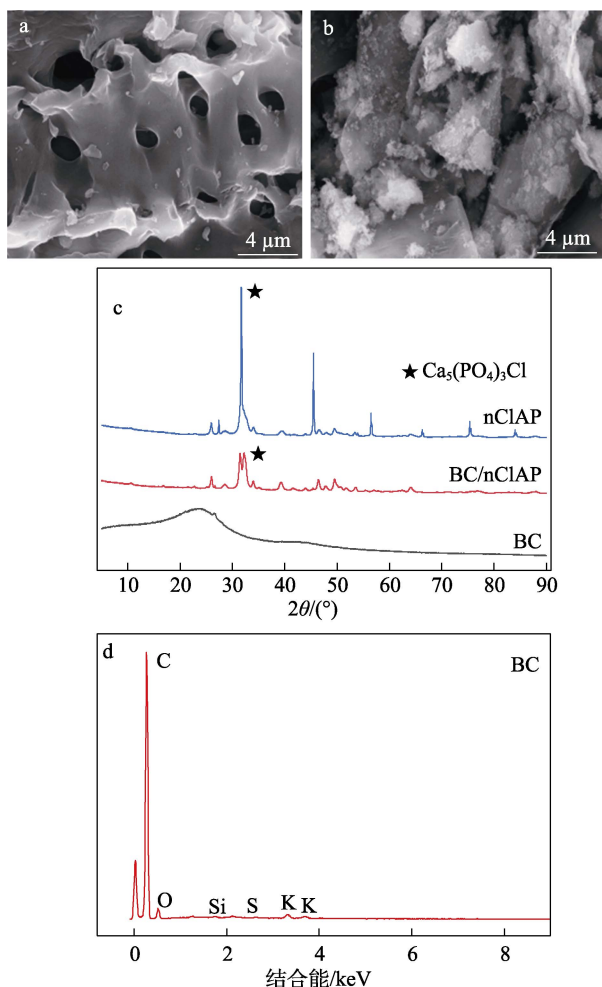


图 1 BC (a) 和 BC/nClAP (b) 的 SEM 图; BC、BC/nClAP 和 nClAP 的 XRD 谱图 (c); BC (d)、BC/nClAP (e) 和 nClAP (f) 的 EDS 谱图

Fig. 1 SEM images of BC (a) and BC/nClAP (b); XRD patterns of BC, BC/nClAP and nClAP (c); EDS spectra of BC (d), BC/nClAP (e) and nClAP (f)

从图 1d、e 和 f 可以看出, BC/nClAP 出现了区别于 BC 与 nClAP 的特征峰, 分别为 Na、P、Cl、Ca。

以上表征表明, BC 表面覆盖的大量颗粒是经过负载后分布在 BC 表面或孔隙内的 nClAP。

### 2.2 BC/nClAP 对 U(VI) 去除性能分析

#### 2.2.1 溶液 pH 的影响

溶液 pH 是吸附过程的关键因素, 不仅会影响 U(VI) 的种类, 还会影响 BC/nClAP 的表面电荷<sup>[18]</sup>。图 2a、b 为溶液 pH 对吸附材料去除 U(VI) 的影响。

从图 2a、b 可以看出, 溶液 pH 在 2.0~4.5 范围内, 随着溶液 pH 的增大, BC 对水中 U(VI) 的去除率逐渐增大, 吸附容量也呈相同的变化趋势; 随着溶液 pH 逐渐增大至 7.0 时, 去除率和吸附容量逐渐减小。当溶液 pH=4.5 时, 去除率最大, 为 64.9%, 吸附容量最大, 为 32.45 mg/g。随着溶液 pH 的增大, nClAP 和 BC/nClAP 对水中 U(VI) 的去除率和吸附容量均呈先增大后减小的趋势。当溶液 pH=4.0 时, nClAP 和 BC/nClAP 对水中 U(VI) 的去除率达到最大, 分别为 99.1% 和 99.7%, 吸附容量也分别达到最大。这是因为, 当溶液 pH 为 2.0 时, 各吸附材料严重质子化, 水中大量的  $H^+$  与  $UO_2^{2+}$  竞争吸附位点, 从而导致吸附容量降低<sup>[19]</sup>。随着溶液 pH 的增加, 溶液中  $H^+$  的浓度逐渐降低, 所以吸附材料的吸附能力增

加。但随着溶液 pH 的持续增大,  $UO_2^{2+}$  更易与水溶液中 OH 结合形成  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$ 、 $(UO_2)_3(OH)_5^{2+}$  等水合离子, 从而导致吸附材料对 U(VI) 吸附容量下降<sup>[7]</sup>。

从 BC/nCIAP 和 BC 对水中 U(VI) 的去除率和吸附容量可以看出, pH 在 3.0~7.0 时, BC/nCIAP 明显优于 BC, 说明在 BC 上引入 nCIAP 提高了对水中 U(VI) 的去除效果。

### 2.2.2 吸附时间和 BC/nCIAP 投加量的影响

图 2c 为吸附时间对吸附材料去除 U(VI) 的影响。

从图 2c 可以看出, U(VI) 在吸附材料上能够迅速 (60 min) 达到吸附平衡, 此后去除率保持稳定。其中, 在吸附时间为 120 min 时, BC/nCIAP 和 nCIAP 对水中 U(VI) 的去除率 (99.7% 和 99.1%) 明显高于 BC (64.9%)。

图 2d 为 BC/nCIAP 投加量对其去除 U(VI) 的影响。

从图 2d 可以看出, 随着投加量从 0 增加到 0.10 g/L, BC/nCIAP 对水中 U(VI) 的去除率显著提高; 继续增加投加量, 去除率趋于平缓。但吸附容量随着 BC/nCIAP 投加量的增加持续降低, 这是因为, 在 BC/nCIAP 对水中 U(VI) 的吸附达到饱和之前, 初始铀质量浓度不变的情况下, BC/nCIAP 加入得越多, 其对水中 U(VI) 的吸附存在的竞争越剧烈, 导致吸附容量持续降低。

### 2.3 吸附等温线和动力学模型结果分析

图 2e 为在 HA 存在下, 采用 Langmuir 和 Freundlich 模型 [式 (3) 和 (4)] 对 BC/nCIAP 吸附水中 U(VI) 的实验数据进行拟合得到的吸附等温线:

$$\rho_e/q_e = \rho_e/q_m + 1/(K_L q_m) \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln \rho_e \quad (4)$$

式中:  $\rho_e$  为 U(VI) 吸附平衡质量浓度, mg/L;  $q_m$  为最大吸附容量, mg/g;  $K_L$  为与结合位点亲和力相关的 Langmuir 系数, mg/L;  $K_F$  为 Freundlich 等温模型中吸附容量常数,  $(\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n}$ ;  $n$  为 Freundlich 等温模型中的吸附强度常数。

表 1 为拟合参数。其中, 初始溶液 pH=4.0、投加量为 0.10 g/L、温度为 30 °C、反应时间 120 min。

从图 2e 和表 1 可以看出, BC/nCIAP 的 Langmuir 和 Freundlich 模型的拟合吸附等温线相关系数 ( $R^2$ ) 分别为 0.962 和 0.931, 表明 Langmuir 模型比 Freundlich 模型能更好地描述 BC/nCIAP 对水中 U(VI) 的吸附过程。与文献[20]报道的结论一致, 说明 BC/nCIAP 对水中 U(VI) 的吸附属于单分子层吸附<sup>[21]</sup>, 根据 Langmuir 拟合参数, 其最大吸附容量 ( $q_m$ ) 为 803.50 mg/g。

图 2f 和 g 分别为采用准一级和准二级动力学模型 [式 (5) 和 (6)] 对 BC/nCIAP 吸附水中 U(VI) 的实验数据进行线性拟合得到的动力学曲线:

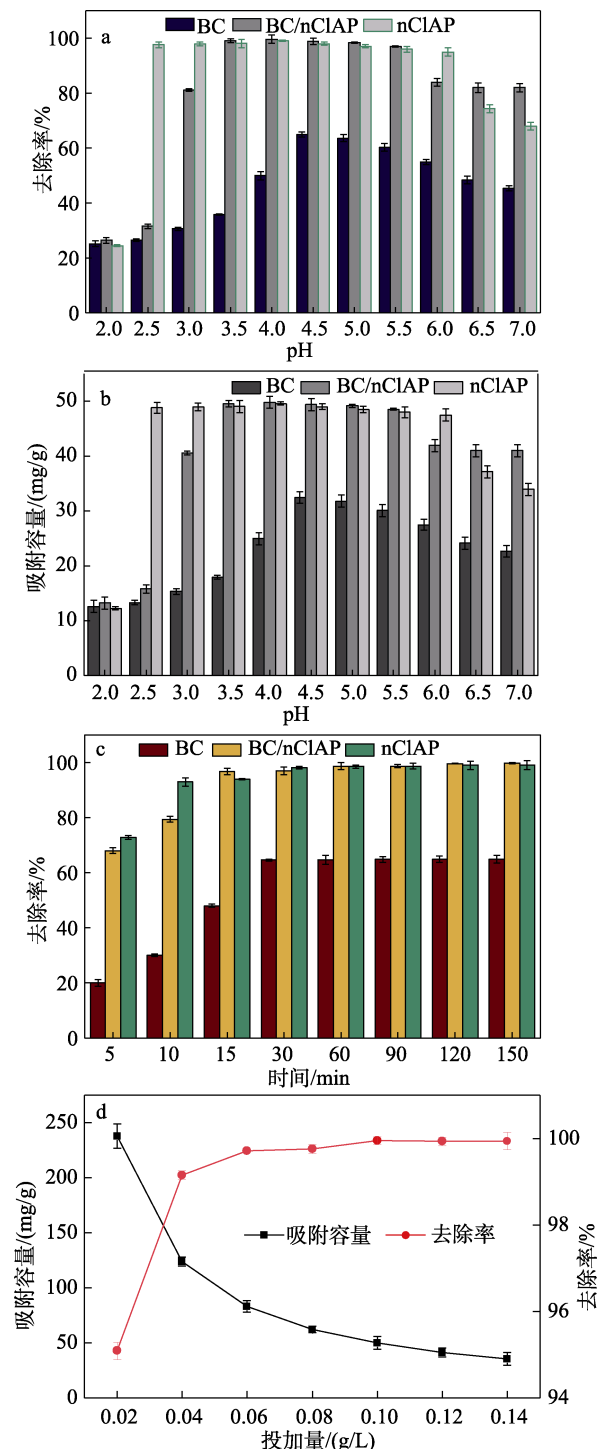
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

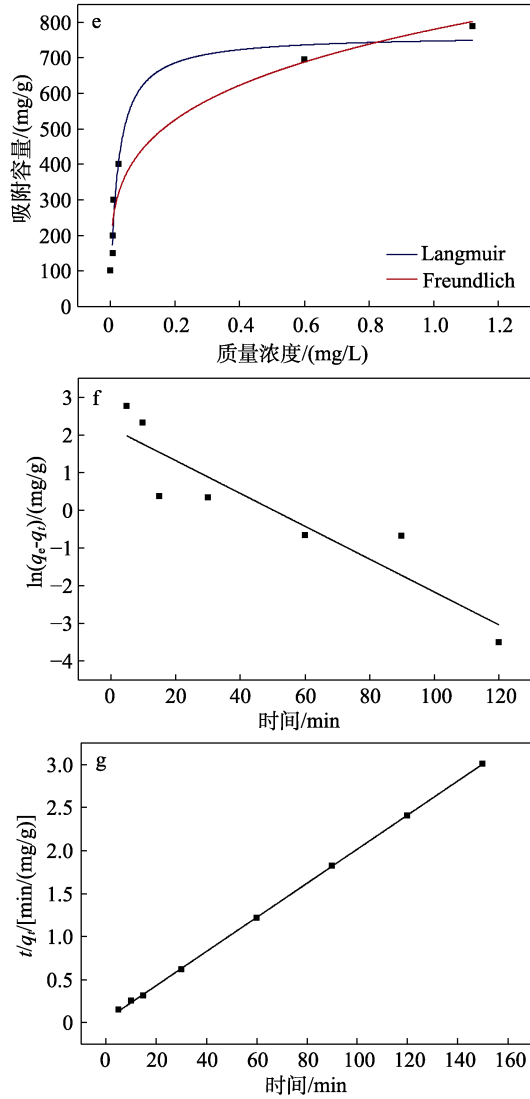
$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (6)$$

式中:  $t$  为吸附时间, min;  $q_e$  为吸附平衡时的吸附量, mg/g;  $q_t$  为  $t$  时刻的吸附量, mg/g;  $k_1$  为准一级动力学方程的吸附速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为准二级动力学方程的吸附速率常数,  $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

表 2 列出了拟合参数。其中, 初始铀质量浓度为 5 mg/L、溶液 pH=4.0、投加量为 5 mg、温度为 30 °C。

从图 2f、g 和表 2 可以看出, BC/nCIAP 吸附水中 U(VI) 的过程更符合准二级动力学模型 ( $R^2=0.999$ ), 说明 BC/nCIAP 和 U(VI) 之间的作用属于化学吸附。





a、b—溶液 pH 的影响；c—吸附时间的影响；d—BC/nClAP 投加量的影响；e—吸附等温线；f—准一级动力学拟合曲线；g—准二级动力学拟合曲线

图 2 BC/nClAP 去除水中 U(VI) 的影响因素、吸附等温线和动力学模型

Fig. 2 Influencing factors, adsorption isotherms and kinetic models of U(VI) removal in water by BC/nClAP

表 1 BC/nClAP 去除水体中 U(VI) 的等温吸附拟合参数  
Table 1 Isothermal adsorption fitting parameters of U(VI) adsorption by BC/nClAP

温度/ °C	HA 质量 浓度/ (mg/L)	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
		$q_m/$ (mg/g)	$K_L/$ (L/mg)	$R^2$	$K_F/[(\text{mg/g})$ $(\text{L/mg})^{1/n}]$	$n$	$R^2$
30	0	803.50	43.55	0.962	780.16	4	0.931
30	5	440.98	2.05	0.982	223.34	3.125	0.899

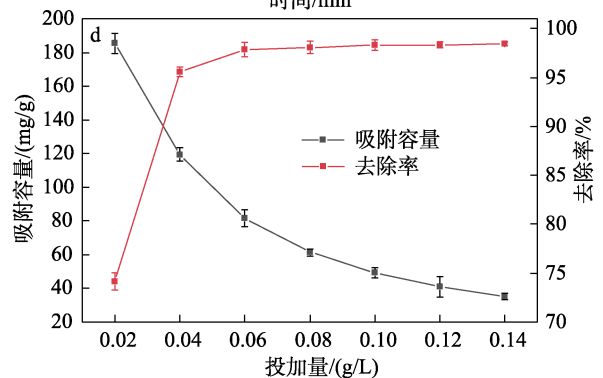
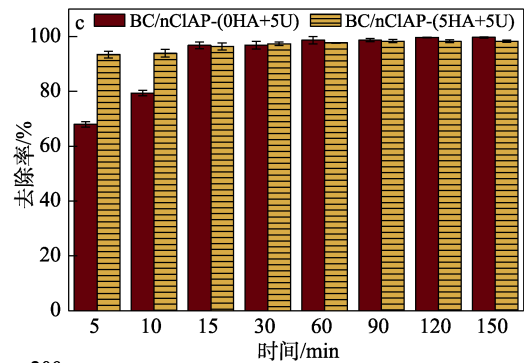
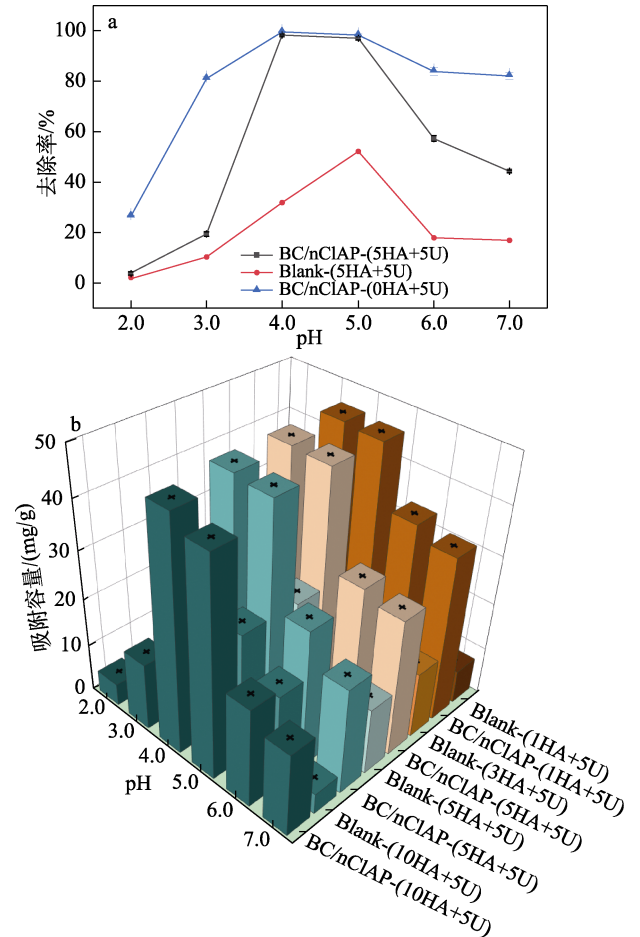
表 2 准一级和准二级动力学吸附模型拟合参数  
Table 2 Fitting parameters of kinetic equations for adsorption of U(VI) by BC/nClAP

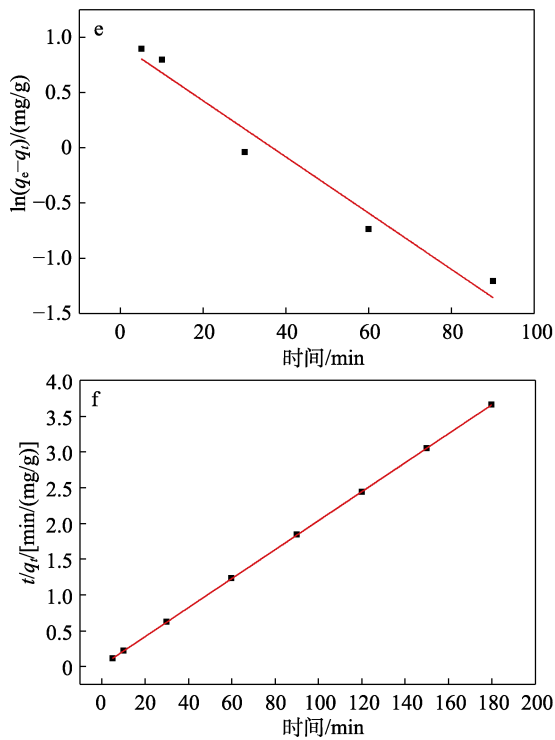
温度/ °C	HA 质量 浓度/ (mg/L)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$k_1/$ $\text{min}^{-1}$	$q_e/$ (mg/g)	$R^2$	$k_2/$ $[\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})]$	$q_e/$ (mg/g)	$R^2$
30	0	0.099	8.935	0.850	0.004	50.00	0.999
30	5	0.058	2.540	0.957	0.011	49.26	0.999

## 2.4 HA 的影响

### 2.4.1 溶液 pH 和 HA 质量浓度的影响

图 3a 为在 HA 存在下, 溶液 pH 对 BC/nClAP 去除 U(VI) 的影响; 图 3b 为 HA 质量浓度对 BC/nClAP 去除 U(VI) 的影响。





BC/nCIAP-(xHA+yU)和 Blank-(xHA+yU)分别代表在 HA 质量浓度  $x$  mg/L、铀初始质量浓度  $y$  mg/L、加入和不加入 BC/nCIAP a—溶液 pH 的影响；b—HA 质量浓度、溶液 pH 的影响；c—吸附时间的影响；d—BC/nCIAP 投加量的影响；e—吸附等温线；f—准一级动力学拟合曲线；g—准二级动力学拟合曲线

图 3 HA 存在下 BC/nCIAP 去除 U(VI)的影响因素、吸附等温线和动力学模型

Fig. 3 Influencing factors, adsorption isotherms and kinetic models of U(VI) removal in water by BC/nCIAP in the presence of HA

从图 3a 可以看出, pH 在 2.0~3.0 和 6.0~7.0 时, HA 会大幅度抑制 BC/nCIAP 对 U(VI)的去除率, 与文献[22]研究结果相符。这是因为, 通常在低 pH 条件下, HA 分子呈盘绕状, 所以在材料表面占据空间较小。然而在高 pH 条件下, HA 去质子化官能团间静电斥力的增加导致了材料表面的高占位率[23]。

从图 3b 可以看出, 随着 HA 质量浓度的不断增加, BC/nCIAP 对 U(VI)的去除率逐渐降低。结合图 3a、b 可看出, 当初始铀质量浓度为 5 mg/L、BC/nCIAP 投加量为 5 mg、溶液 pH=4.0, 当 HA 质量浓度 < 5 mg/L 时, 其对 BC/nCIAP 去除水中 U(VI)的影响较小。BC 和 HA 对 U(VI)的去除存在 2 种途径: 一是 U(VI)被 BC 和 HA 直接物理吸附; 二是化学吸附。随着 HA 质量浓度的增加, BC/nCIAP 对 U(VI)的去除率降低可能有两点原因: 一是 HA 与 U(VI)存在竞争吸附, 抢占吸附位点[24]; 二是 HA 本身会与 U(VI)形成游离在水中的 U-HA 复合物, 但其不稳定且受溶液 pH 影响[22]。

### 2.4.2 吸附时间和投加量的影响

图 3c 为在 HA 存在的情况下, 吸附时间对 BC/nCIAP 去除 U(VI)的影响。图 3d 为 HA 存在的情况下, BC/nCIAP 投加量对其去除 U(VI)的影响。

从图 3c 可以看出, 添加 HA 后, BC/nCIAP 会更快 (15 min) 地达到吸附平衡。这可能是因为, HA 的存在增加了活性吸附位点或是 HA 与 U(VI)之间强烈的相互作用[25]。BC/nCIAP 投加量对其去除 U(VI)的影响和 HA 是否存在关系较小 (图 3d)。

### 2.4.3 HA 存在下的等温线和动力学模型

从图 3e 和表 1 可以看出, Langmuir 模型 ( $R^2=0.982$ ) 能较好地描述 BC/nCIAP 去除 U(VI)的过程。

从图 3f 和表 1 可以看出, 准二级动力学模型的拟合相关系数 ( $R^2=0.999$ ) 比准一级动力学模型 ( $R^2=0.957$ ) 高, 能较好地描述 BC/nCIAP 去除 U(VI)的过程。

## 2.5 干扰离子的影响

图 4 为干扰离子对 BC/nCIAP 去除 U(VI)的影响。

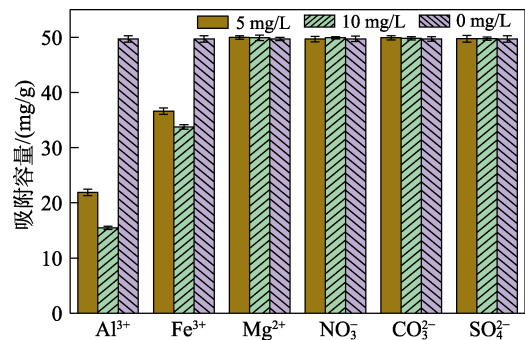


图 4 不同质量浓度干扰离子对 BC/nCIAP 去除 U(VI)的影响

Fig. 4 Effects of different mass concentrations of interfering ions on removal of U(VI) by BC/nCIAP

从图 4 可以看出, 阴离子 ( $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 和  $\text{Mg}^{2+}$  对 U(VI)去除过程无明显影响, 可忽略不计。 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  存在时, 吸附容量显著降低; 随着  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  质量浓度的增加, 其抑制作用更明显, 质量浓度为 10 mg/L 时, 吸附容量分别降至 15.46 和 33.76 mg/g。 $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  引起的吸附容量下降原因可能是, 阳离子与铀阳离子 ( $\text{UO}_2^{2+}$ ) 在吸附剂表面产生竞争性吸附。由于  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  比 U(VI)具有更高的正电荷, 所以  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  与吸附剂之间的静电引力更强, 从而阻碍了对 U(VI)的吸附。

## 2.6 BC/nCIAP 去除 U(VI)机理

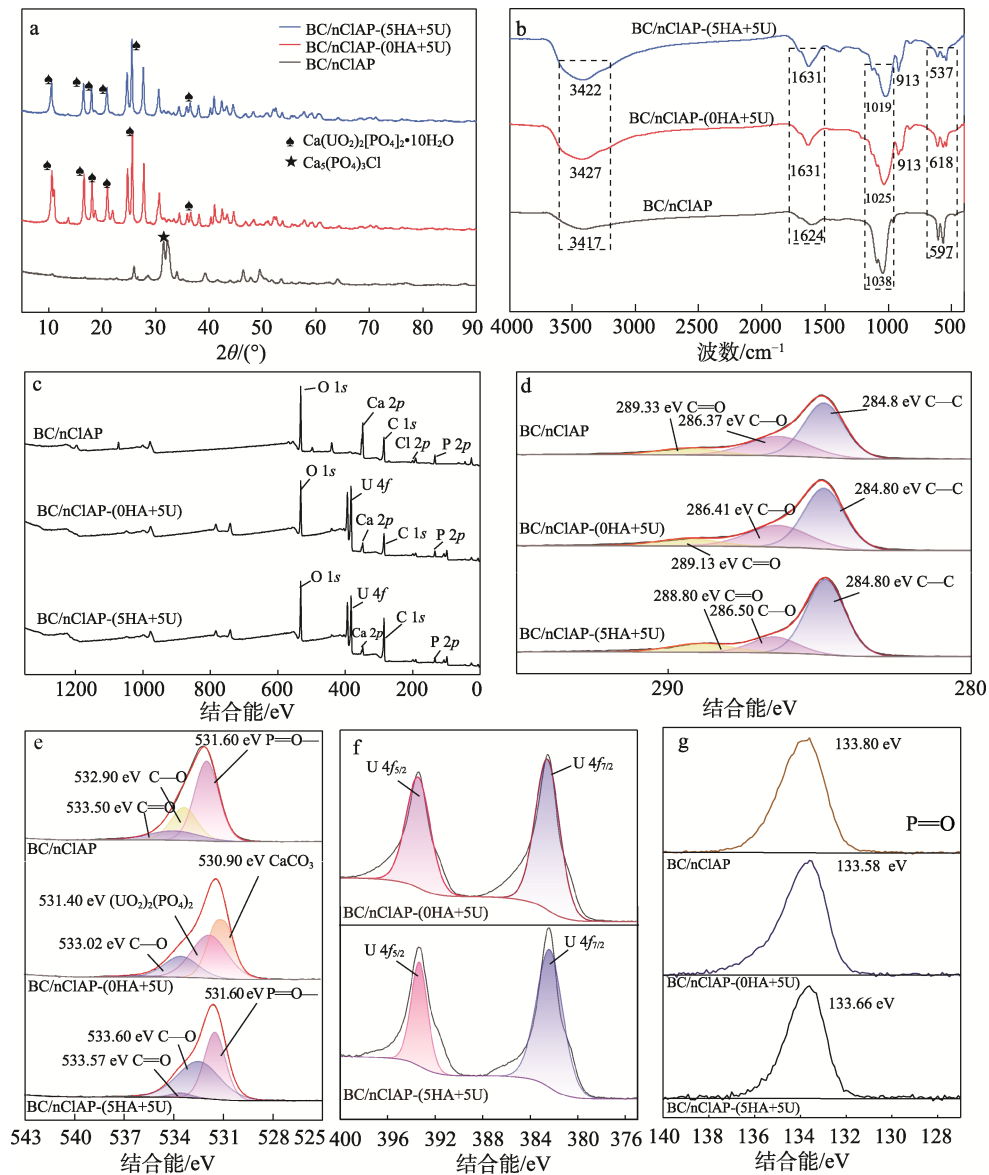
### 2.6.1 XRD 分析

图 5a 为 BC/nCIAP 吸附 U(VI)后的 XRD 谱图。



从图 5a 可以看出, 与 BC/nClAP 相比, BC/nClAP 吸附 U(VI) 后的 XRD 谱图出现了大量衍射峰, 与  $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$  的标准卡片 JCPDS No. 72-2117 的匹配度最高, 表明 U(VI) 被吸附后与 BC/nClAP 中的磷酸基团形成低溶解性磷酸盐或铀酰产物<sup>[19]</sup>, 这会导致铀在水中的易活动态变少。去除机理主要归因于 U(VI) 和 nClAP 之间的表面化学

吸附, 形成含铀化合物。此外, 从图 5a 还可以发现, HA 对物相的影响并不显著。低溶解度产物通常意味着容易形成沉淀, 由于沉淀吸附的过程是不可逆的, 吸附剂的再利用可能相当困难<sup>[26]</sup>。但也表明, 一旦稳定的沉淀形成, 放射性重金属铀可以高度稳定。所以, 在环境修复方面, BC/nClAP 具有高稳定性。



a—XRD 谱图; b—FTIR 谱图; c—XPS 全谱; d—C 1s 高分辨 XPS 谱图; e—O 1s 高分辨 XPS 谱图; f—U 4f 高分辨 XPS 谱图; g—P 2p 高分辨 XPS 谱图

图 5 BC/nClAP 吸附 U(VI) 前后的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of BC/nClAP before and after adsorption of U(VI)

## 2.6.2 FTIR 分析

图 5b 为 BC/nClAP 吸附 U(VI) 前后的 FTIR 谱图。

从图 5b 可以看出, BC/nClAP 吸附 U(VI) 前后各峰的波数有不同程度的偏移, 其中, 3500~3300  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为羟基的收缩振动。当羟基数量

减少时, 羟基间的氢键减少, 此时羟基会显示为尖锐的峰, 比吸附前更尖锐, 说明羟基参与了吸附过程<sup>[27]</sup>。1638~1618  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是由芳香族中 C=C、C=O 键的振动造成的。比较吸附前后的 BC/nClAP, 可发现在 913  $\text{cm}^{-1}$  处出现一个新的强吸

收峰,为 $[O=U(VI)=O]^{2+}$ 的线性结构的拉伸振动,说明 U(VI)可以被吸附固定在 BC/nClAP 的表面上。1250~950  $cm^{-1}$  处吸收峰对应 P=O 键的伸缩振动。BC/nClAP 在 650~540  $cm^{-1}$  处的吸收峰是磷酸的特征峰,此处峰透过率减弱说明,BC/nClAP 表面的 P=O 和磷酸根也参与了吸附过程。在吸附前后,BC/nClAP 的特征峰没有明显的变化,说明 BC/nClAP 的结晶结构基本保持,主要官能团完好。去除 U(VI)后降低的吸收峰透过率主要为磷酸部分,表明磷酸部分在 BC/nClAP 去除 U(VI)的过程中起至关重要作用。

### 2.6.3 XPS 分析

图 5c~g 为 BC/nClAP 吸附 U(VI)前后的 XPS 谱图。

从图 5c 可以看出,BC/nClAP 吸附 U(VI)后出现了 U 4f 峰,表明 BC/nClAP 成功去除了水中的 U(VI)<sup>[28]</sup>。BC/nClAP 吸附 U(VI)后 Ca 峰明显较吸附前降低,说明吸附过程存在离子交换。

从图 5d 可以看出,BC/nClAP 吸附 U(VI)前的 C 峰主要为 C—C、C—O 和 C=O,结合图 5b 分析结果,表明 BC/nClAP 含有大量有机基团。与 U(VI)吸附后,C=O 和 C—O 的结合能和峰面积均发生变化,说明这两种官能团可能参与了 BC/nClAP 吸附 U(VI)的过程。

从图 5e 可以看出,BC/nClAP 吸附 U(VI)后出现了 $(UO_2)_2(PO_4)_2$ ,是 P=O—键与铀发生络合作用。在添加 HA 反应过后的 O 1s 谱图内,结合能和 3 个峰的面积均发生了变化,说明这些基团都参加了反应。U(VI)被吸附后,由于氧和磷所处的化学环境改

变,所以其结合能也发生了显著变化。P=O—键变化的不同可能是因为,U(VI)与 HA 之间的相互作用形成 U-HA 配合物,从而改变了 U(VI)与材料的表面相互作用<sup>[24]</sup>。

从图 5f 可以看出,U(VI)的结合能在 393.27 和 382.45 eV<sup>[29]</sup>处,说明 U(VI)能被 BC/nClAP 吸附。

从图 5g 可以看出,当 U(VI)被吸附在 BC/nClAP 表面时,P=O 峰的结合能向较低的区域移动,说明其可能参与了表面络合反应<sup>[30]</sup>。

综上所述,BC/nClAP 表面的活性官能团参与了络合反应,其中磷酸基团起到关键作用。BC/nClAP 对 U(VI)的去除过程主要为:首先,溶液中的  $UO_2^{2+}$  快速扩散至 BC/nClAP 表面, $UO_2^{2+}$ 与 BC/nClAP 的磷酸盐基团结合形成低溶解性磷酸盐或铀酰产物 ( $Ca(UO_2)_2[PO_4]_2 \cdot 10H_2O$ ); $UO_2^{2+}$ 与 BC/nClAP 表面上的  $Ca^{2+}$ 发生离子交换作用; $UO_2^{2+}$ 扩散至 BC 孔内,与其官能团相结合。因此,BC/nClAP 对 U(VI)的去除过程主要包括溶解沉淀、络合作用与离子交换。

表 3 为 BC/nClAP 与其他吸附剂的吸附性能比较。

从表 3 可以看出,未添加 HA 的条件下,BC/nClAP 处理的溶液中 U(VI)的剩余质量浓度为 1.5  $\mu g/L$ ,而大多数吸附剂处理的溶液中 U(VI)的剩余质量浓度明显高于 10  $\mu g/L$ ,表明 BC/nClAP 对 U(VI)的吸附效果更优。尽管 HAP-T(微米管状羟基磷灰石)对 U(VI)的去除率较高,但其制备成本远远高于 BC/nClAP。因此,BC/nClAP 可以以较低的成本处理含低质量浓度 U(VI)的废水,以满足实际应用要求。

表 3 不同吸附材料对 U(VI)的吸附效果

Table 3 U(VI) adsorption effects of the different functional materials

吸附材料	吸附条件		吸附结果		参考文献
	U(VI)初始质量浓度/ (mg/L)	吸附材料投加量 (g/L)	U(VI)去除率/ %	U(VI)剩余质量浓度/ ( $\mu g/L$ )	
粪产碱菌改性富磷生物炭 (A/PBC)	10	0.20	99.8	2.0	[30]
铋浸渍生物炭 ( $Bi_2O_3@HMDB$ )	10	0.10	93.9	610.0	[31]
多级中空羟基磷灰石微球 (HAP)	40	0.10	93.0	30.0	[32]
HAP-T	10	0.25	98.8	12.4	[33]
BC/nClAP	5	0.10	99.7	1.5	本文

## 3 结论

采用共沉淀法在高温限氧条件下制备了复合材料 BC/nClAP。考察其对水中 U(VI)的吸附性能。结论如下:

(1) 当初始铀质量浓度为 5 mg/L、溶液 pH=4.0、BC/nClAP 投加量为 0.10 g/L 时,BC/nClAP 对 U(VI)

的去除率为 99.7%。

(2) 当初始铀质量浓度为 5 mg/L、BC/nClAP 投加量为 5 mg、溶液 pH=4.0、不同质量浓度 (5 或 10 mg/L) 的 HA 会不同程度地抑制 BC/nClAP 对 U(VI)的去除。当 HA 质量浓度 < 5 mg/L 时,其对 BC/nClAP 去除水中 U(VI)的影响较小。HA 的存在可以将吸附过程的平衡时间从 60 min 缩短至 15 min

以内。

(3) 无论 HA 的存在与否, BC/nCIAP 去除 U(VI) 的过程均符合准二级动力学方程及 Langmuir 等温吸附模型, BC/nCIAP 对 U(VI) 的吸附过程主要是单分子层化学吸附。

(4) BC/nCIAP 吸附 U(VI) 的过程中, BC/nCIAP 表面的活性官能团参与了络合反应, 其中磷酸基团起到关键作用。BC/nCIAP 对 U(VI) 的去除过程主要包括溶解沉淀、络合作用与离子交换。

(5) HA 存在时, BC/nCIAP 去除 U(VI) 效果降低的原因是 HA 会抢占吸附位点, 与 U(VI) 形成游离在水中的 U-HA 复合物, 从而改变了 U(VI) 和 HA 与材料的表面相互作用。

#### 参考文献:

- XIE T, LIAN B, CHEN C, *et al.* Leaching behaviour and mechanism of U, <sup>226</sup>Ra and <sup>210</sup>Pb from uranium tailings at different pH conditions[J]. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2023, 270: 107300.
- MULLINAX R A, IDDINS B O, ALDAY M A, *et al.* Occupational contamination with a highly enriched uranium solution[J]. *Health Physics*, 2020, 119(3): 322-326.
- ZHOU C D (周春地), SUI M H (隋铭皓). Interactions between humic acids and co-existing substances in aquatic environments[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2023, 35(7): 1018-1029.
- CHEN C, ZHAO K, SHANG J Y, *et al.* Uranium (VI) transport in saturated heterogeneous media: Influence of kaolinite and humic acid[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 240: 219-226.
- GU B H, YAN H, ZHOU P, *et al.* Natural humics impact uranium bioreduction and oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(14): 5268.
- ZHANG Y P (张亚萍), XIE S B (谢水波), YANG J H (杨金辉), *et al.* Characterization and mechanism of humic acid adsorption of uranium in water[J]. *Journal of Safety and Environment (安全与环境学报)*, 2012, 12(4): 66-71.
- YIN L, WANG P Y, WEN T, *et al.* Synthesis of layered titanate nanowires at low temperature and their application in efficient removal of U(VI)[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 226: 125-134.
- LEI J, LIU H H, ZHOU L, *et al.* Progress and perspective in enrichment and separation of radionuclide uranium by biomass functional materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471: 144586.
- LI H B, DONG X L, DA SILVA E B, *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications[J]. *Chemosphere*, 2017, 178: 466-478.
- HE D D (贺丹丹), ZHANG Z Y (张泽宇), LIU J L (刘娟丽), *et al.* Application of municipal sludge biomass charcoal in wastewater adsorption treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(7): 1447-1457.
- DENG Y B (邓一博), WANG G H (王国华), XIE S B (谢水波), *et al.* Efficiency and mechanism of phosphorus solubilizing bacteria modified biochar for uranium(VI) removal from aqueous solution[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(12): 2772-2780.
- DUAN C Q, REN J, TAO L, *et al.* Study of the remediation effect and mechanism of biochar-loaded nZVI on heavy metal contaminated soil[J]. *Sustainability*, 2023, 15(24): 16753.
- FOSTER R I, KIM K W, OH M K, *et al.* Effective removal of uranium *via* phosphate addition for the treatment of uranium laden process effluents[J]. *Water Research*, 2019, 158: 82-93.
- LI R H, WANG J J, ZHOU B Y, *et al.* Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215: 209-214.
- HUANG D L, DENG R, WAN J, *et al.* Remediation of lead-contaminated sediment by biochar-supported nano-chlorapatite: Accompanied with the change of available phosphorus and organic matters[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 348: 109-116.
- XU W Z (徐文卓), LI G F (李高帆), WEI H M (卫昊明), *et al.* Kaolin modified loofah biochar repair sediment contaminated by PAHs and microbial response[J]. *China's Environmental Science (中国环境科学)*, 2024, 44(6): 3301-3313.
- MANDAL S, PU S Y, HE L L, *et al.* Biochar induced modification of graphene oxide & nZVI and its impact on immobilization of toxic copper in soil[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 259: 14.
- JIN J, LI S W, PENG X Q, *et al.* HNO<sub>3</sub> modified biochars for uranium(VI) removal from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256: 247-253.
- HAN M N, KONG L J, HU X L, *et al.* Phase migration and transformation of uranium in mineralized immobilization by wasted bio-hydroxyapatite[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 886-894.
- DENG R, HUANG D L, ZENG G M, *et al.* Decontamination of lead and tetracycline from aqueous solution by a promising carbonaceous nanocomposite: Interaction and mechanisms insight[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 283: 277-285.
- FENG C J, HUANG M, HUANG C P. Specific chemical adsorption of selected divalent heavy metal ions onto hydrous  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-biochar from dilute aqueous solutions with pH as a master variable[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 451(9): 138921.
- EVANS N, WARWICK P, LEWIS T, *et al.* Influence of humic acid on the sorption of uranium(IV) to kaolin[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2009, 9(1): 25-30.
- LU S H, ZHU K R, GUO H, *et al.* The influence of humic acid on U(VI) sequestration by calcium titanate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 368: 598-605.
- YAKOUT S M, METWALLY S S, EL-ZAKLA T. Uranium sorption onto activated carbon prepared from rice straw: Competition with humic acids[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 745-750.
- ZENG J P (曾江萍), AN S Q (安树清), XU T M (徐铁民), *et al.* Study on the adsorption performance of humic acid on U(VI)[J]. *Geological Journal (地质学报)*, 2016, 90(12): 3563-3569.
- DENG R, HUANG D L, WAN J, *et al.* Chloro-phosphate impregnated biochar prepared by co-precipitation for the lead, cadmium and copper synergic scavenging from aqueous solution[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 293: 122102.
- XU X Y, CAO X D, ZHAO L. Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars[J]. *Chemosphere*, 2013, 92(8): 955-961.
- LIU Q (刘清), XU Y W (许艺文), ZHAO G D (招国栋), *et al.* Biochar supported green nano-iron particles to remove U(VI) from water[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2022, 39(12): 5934-5945.
- LIAO J, DING L, ZHANG Y, *et al.* Efficient removal of uranium from wastewater using pig manure biochar: Understanding adsorption and binding mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 423: 127190.
- WANG C X, WANG G H, XIE S B, *et al.* Phosphorus-rich biochar modified with *Alcaligenes faecalis* to promote U(VI) removal from wastewater: Interfacial adsorption behavior and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 454: 131484.
- LIAO J, HE X S, ZHANG Y, *et al.* Bismuth impregnated biochar for efficient uranium removal from solution: Adsorption behavior and interfacial mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 819: 153145.
- WU Y H, CHEN D Y, KONG L J, *et al.* Rapid and effective removal of uranium(VI) from aqueous solution by facile synthesized hierarchical hollow hydroxyapatite microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 397-405.
- MA C Q, PENG Y E, SU M H, *et al.* Fabrication of highly efficient hydroxyapatite microtubes for uranium sequestration and immobilization[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 344: 118417.